

MANUFACTURE OF BETA-TRICALCIUM PHOSPHATE SINTERING MATERIAL

Publication number: JP59174567

Publication date: 1984-10-03

Inventor: KAWAMURA MOTOZOU; KUROKAWA RIICHI;
ETSUNO TAKASHI

Applicant: KOGYO GIUTSUIN

Classification:

- International: C04B35/447; A61C8/00; A61K6/033; A61L27/00;
C04B35/00; C04B35/01; A61C8/00; A61K6/02;
A61L27/00; C04B35/00; (IPC1-7): A61F1/00;
C04B35/00

- European:

Application number: JP19830049554 19830324

Priority number(s): JP19830049554 19830324

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP59174567

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-174567

⑬ Int. Cl.³
C 04 B 35/00
// A 61 F 1/00識別記号
厅内整理番号
6375-4G
7916-4C⑭ 公開 昭和59年(1984)10月3日
発明の数 1
審査請求 有

(全 3 頁)

⑮ β -リン酸三カルシウム焼結材料の製法

⑯ 発明者 黒川利一

津島市字治町字旭24番地

⑰ 特願 昭58-49554

⑰ 発明者 越野隆史

⑱ 出願 昭58(1983)3月24日

尾張旭市庄南町1丁目2の1

⑲ 発明者 川村資三

⑲ 出願人 工業技術院長

犬山市大字犬山字中道20番地の

⑳ 指定代理人 工業技術院名古屋工業技術試験
所長

3

明細書

1 発明の名称

 β -リン酸三カルシウム焼結材料の製法

2 特許請求の範囲

β -リン酸三カルシウム (β - $3CaO \cdot P_2O_5$) 1モルに対し、フッ化アルミニウム (AlF_3) を 0.02 から 0.15 モルを加えた均一な混合粉末を調製し、これを用いて所望の形状に成形したものを 200°C から 400°C の温度範囲で焼結することを特徴とする β -リン酸三カルシウム焼結材料の製法。

3 発明の詳細な説明

β -リン酸三カルシウム (以下 β - C_3P と略記する) は、人工骨の材料として有望であることからその合成及び焼結法について研究が行われているが、機械的強度の面で十分な性能のものが得られていない。その原因の一つは、 β - C_3P が 1180°C で高温形の α - C_3P へ相転移し結晶密度が 3.07 から 2.77 へ変化するのに伴つて容積の膨張が起こり、焼結体組織が弱化することにあ

る。従来はこの現象を避けて β - C_3P の相転移温度 (1180°C) 以下の温度で加熱処理する方法がとられてきた。しかしリン酸三カルシウム粉末は、1250°C より低い温度では十分に焼結しないので、得られる焼結材料の強度に限界があつた。以上のように β -リン酸三カルシウムの高強度焼結材料を製造するのに、それ自身の相転移の性質が根本的な障害になつてゐる。

本発明は β - C_3P 結晶の相転移を抑制することを目的に、多くの無機化合物について添加条件とその効果について検討しその結果フッ化アルミニウムが微量添加でも極めて顕著な効果を及ぼすことを見出したものである。以下さらに詳細に説明する。

β - C_3P 粉末の調製：リン酸水素カルシウム $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ を 850°C で 5 時間仮焼して β - $2CaO \cdot P_2O_5$ を作り、これと炭酸カルシウム ($CaCO_3$) を 1:1 のモル比で調合し、ポットミルないしボーラミルで湿式混合する。次いで乾燥した混合粉末を 1050°C で 24 時間以上加熱処

理し β - C_3P を合成する。これをさらにポットミルないしボーラルミルで 48 時間以上湿式粉碎する。

上述のようにして調製された β - C_3P の粉末に、フッ化アルミニウムを加えて十分均一になるよう湿式混合する。フッ化アルミニウムの添加量と β - C_3P の相転移抑制に及ぼす効果を検討した結果は以下のようにあつた。

β - C_3P / モルに対し、フッ化アルミニウムを 0.02 ~ 0.26 モルの範囲で添加量を変えたバッチを調製し、これらを 1200 ~ 1400 °C の温度範囲で焼結して、相転移によつて生成する α - C_3P (高温形) の量的関係を検討した。このため β - C_3P と α - C_3P の合量に対する α - C_3P の割合を計算し β - α 相転移率(%)とした。

フッ化アルミニウム (AlF_3) を 0.02 モル添加では、1200 °C 焼結物の β - α 相転移率は約 40% にとどまつたが、焼結温度が 1300, 1350 °C になると相転移率は、ほとんど 80% に達した。0.04 モル添加した場合は、1200 °C なら相転移率は 0%、さらに 1300, 1350

°C の高温で熱処理しても、40 ~ 45% の程度にとどまつた。さらに添加量を 0.06 ~ 0.08 モルに増すと、1300, 1350 °C の高温で焼結しても相転移率は 15 ~ 20% 程度に抑制され、図 1 にその結果を示す。

AlF_3 の添加は β - C_3P の相転移を抑制する。同時に β - C_3P と反応してフッ素アバタイトを生成する。 AlF_3 の添加量が 0.1 モル以上になると、フッ素アバタイトの生成が優勢となり、リン酸三カルシウムは著しく減少する。こうした結果から、 β - C_3P に対する AlF_3 の添加は 0.08 モル以下に抑えるのが適当である。またフッ素アバタイトの生成量が高くなると焼結体の曲げ強度は低下する傾向を示した。相転移の抑制に対して十分な効果を発揮すると同時に、高い曲げ強度を維持する AlF_3 の最適添加量を検討した結果 0.06 ~ 0.08 モルの範囲であることが分つた。曲げ強度の測定結果の一部として、 AlF_3 添加量 0.06 モル、焼結温度で 1 時間保持する条件で得られたものを表 1 に示す。

表 1

焼結温度 (°C)	1200	1250	1300	1350	1400
曲げ強度 (kgf/cm²)	1050	1390	2060	1610	900

リン酸三カルシウム焼結体で 2000 kgf/cm² を超える曲げ強度は、従来の水準をはるかに超えるが、これは β - C_3P 結晶の相転移をフッ化アルミニウムを僅か 0.06 ~ 0.08 モル添加することによつて抑制し、1300, 1350 °C の高温度で β - C_3P の焼結を可能にしたためである。フッ化アルミニウムの添加が β - C_3P の相転移温度に影響を与える理由について考察すると次のようである。熱分析及び熱天秤による測定からフッ化アルミニウムの分解ピーク温度は 1200 °C 前後にあるが、分解で生じたフッ素は極めて迅速にリン酸三カルシウムと反応してフッ素アバタイトを生成する。一方活性状態の Al 原子は、 β - C_3P 結晶格子に拡散し容易に固溶する。この固溶が結晶の自由エ

ネルギーを低下させ、したがつて相転移温度をひき上げる効果を及ぼしたものである。

このような高強度のリン酸三カルシウム焼結材料は、人工骨等の生体用セラミックスとしての用途が期待されることは勿論であるが、一般工場用の高強度材料として用途開発が期待できる。

以下に実施例を示す。

実施例 1

既述した方法で合成した β - C_3P / モルに対しフッ化アルミニウム 0.04 モルを均一に混合した粉末を調製し、50 mm、厚み 6 mm の円板をプレス成形した。これを電気炉にて 1250 °C で 1 時間保持したのち炉内放冷した焼結体について曲げ強度及び生成結晶相を測定し次の結果を得た。

曲げ強度: 1140 kgf/cm²

β - α 相転移率(%): 33%

実施例 2

β - リン酸カルシウム / モルに対してフッ化アルミニウム 0.06 モルを混合した粉末を調製し実施例 1 と同様に円板をプレス成形して 1300 °C

て / 時間保持する条件で焼結した。この焼結体の性質は次のようにあつた。

曲げ強度 : 206.0 kgf/cm²

β → α 相転移率(%) : 26%

実施例 3

β -リン酸三カルシウム / モルに対しフッ化アルミニウム 0.08 モルを添加した粉末を調製し実施例 1、2 と同様の円板をプレス成形して 1350 °C で / 時間保持の条件で焼結した。得られた焼結体の性質は次のようにあつた。

曲げ強度 : 153.0 kgf/cm²

β → α 相転移率(%) : 19%

4 図面の簡単な説明

第 1 図は β -リン酸三カルシウムに対するフッ化アルミニウムの添加率(モル比)と β -リン酸三カルシウムの相転移に及ぼす効果との関係を表わしたものである。

横軸は β -リン酸三カルシウム ($3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$) に対するフッ化アルミニウム (AlF_3) の添加率でありモル比で示す。縦軸は全リン酸三カルシウム

(β -、及び α -リン酸三カルシウムの合量) に対する α -リン酸三カルシウムの割合を百分率で示す。

図中の (□印)、(◎印) は試料の焼結温度(/ 時間保持の条件)を示す。

○印 / 200 °C

△印 / 250 °C

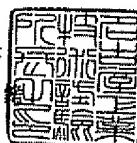
□印 / 300 °C

◎印 / 350 °C

指定代理人

工業技術院名古屋工業技術試験所長

犬 飼



第 1 図

